

**Отзыв официального оппонента**  
на диссертационную работу Голомолзиной Ирины Владимировны  
**«СИНТЕЗ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С**  
**НИТРОКСИЛАМИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФАЗОВЫХ**  
**ПРЕВРАЩЕНИЙ»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны посвящена вопросам синтеза и исследования свойств новых координационных соединений на основе катионов меди (II) и устойчивых имидазол-замещенных нитронилнитроксильных радикалов, *трет*-бутилпиразолилнитроксильных радикалов и их диамагнитных структурных аналогов – N-замещенных пивалоилпиразолов. Схожие по своему составу координационные соединения хорошо известны и описаны в литературе, однако в данной области научных исследований существует ряд пробелов, на заполнение которых и направлена представленная диссертационная работа. Так, хорошо известно, что некоторые координационные соединения металлов первого переходного ряда с пиразолил-замещенными нитронилнитроксильными радикалами проявляют термо- и фотохимические свойства, часто сопровождающиеся механохимической активностью и магнитными аномалиями, связанными с их структурной перестройкой. Таким образом, в данной диссертационной работе речь идёт о **решении** задачи, связанной с получением новых гетероспиновых координационных соединений, детальным изучением их магнитных свойств в диапазоне температур 2–320 К, а также с изучением фазовых превращений в данном температурном диапазоне в зависимости от типа заместителя в нитроксильном радикале.

Для своего диссертационного исследования Ириной Владимировной были выбраны новые, ранее неисследованные, ациклические пиразолилзамещенные нитроксильные радикалы – 5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)-1-алкил-1*H*-пиразолы ( $L^R$ ), их диамагнитные аналоги (2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны) ( $PL^R$ ), а также имидазол-замещенные нитронилнитроксильные радикалы 4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил ( $L^{5Im}$ ) и 4,4,5,5,-тетраметил-2-(1-этилимидазол-4-ил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил ( $L^{4Im}$ ). В связи с вышеизложенным, **актуальность** и **новизна** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Диссертация И.В. Голомолзиной изложена на 153 страницах и состоит из Списка используемых сокращений (2 стр.), Введения (7 стр.), Обзора литературы (38 стр.), Экспериментальной части (16 стр.), главы «Результаты и обсуждение» (59 стр.), Заключения (3 стр.), Выводов (2 стр.), Списка цитируемой литературы из 135 наименований (14 стр.), Благодарности (1 стр.) и Приложений (8 стр.).

Во **введении** диссертант обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, практическую значимость работы, методологию и методы диссертационного исследования, выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, о степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования и о структуре диссертации.

В **обзоре литературы** диссертации обобщены и систематизированы данные по получению гетероспиновых соединений на основе нитроксильных радикалов и гексафторацетилацетоната меди  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ . Автор разделил обзор литературы на 4 смысловые главы, а также отвёл одну главу на постановку задачи данного диссертационного исследования. В первых четырёх главах обзора литературы автор приводит наиболее интересные примеры координационных соединений меди с различными типами нитроксильных радикалов, описывает их структурные особенности, магнитные свойства, а также приводит некоторые закономерности, выявленные в ходе изучения представленных комплексов. Так, например, автор обращает отдельное внимание на структурные превращения некоторых типов соединений, протекающие при изменении температуры, приводящие к уникальным свойствам, присущим именно данному классу соединений. Одним из таких примеров являются так называемые «прыгающие» кристаллы, т.е. кристаллы соединений, которые под действием света или температуры самопроизвольно совершают прыжки и перемещения. Другим уникальным свойством обладает целое семейство координационных соединений с нитронилнитроксильными радикалами, которые относятся к так называемым «дышащим» кристаллам, на которые автор делает особый акцент. Автор детально описывает все процессы, протекающие в кристаллической фазе координационных соединений, которые и вызывают такие «особые» свойства.

Обзор литературы заканчивается заключением, выделенном в отдельную главу «Постановка задачи исследования», в котором весьма четко и логично изложена вытекающая из обзора литературы нерешённая научная проблема, на решение которой и направлена данная диссертационная работа.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях и оборудовании, используемых в проведенном исследовании. Отдельно стоит отметить структуру данной части. Автор приводит не только метод синтеза целевых координационных соединений, но также детально описывает методы синтеза используемых органических лигандов – нитроксильных радикалов и их некоторых диамагнитных аналогов. Методики всех проведенных экспериментов описаны подробно и не вызывают никаких сомнений.

В главе **«результаты и их обсуждения»** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых

исследований. Эта глава состоит из 5 разделов, некоторые из которых делятся на несколько подразделов. Первый раздел посвящён синтезу, строению и свойствам нитронилнитроксильных радикалов  $L^{5Im}$  и  $L^{4Im}$ . Второй раздел логически продолжает повествование и описывает получение и исследование комплексов  $Cu(hfac)_2$  с  $L^{5Im}$ . Предметом обсуждения третьего раздела является получение серии ациклических нитроксильных радикалов  $L^R$ , повествование о которых продолжается в четвертом разделе, описывающем методы получения комплексов меди с ними. Кроме того, последний подраздел 3.4.5 описывает гетероспиновые соединения цинка и марганца, синтезированные с целью сравнения их свойств с аналогичными соединениями меди, описанными в предыдущих подразделах. Наконец, заключительный пятый раздел посвящен описанию синтеза и свойств диамагнитных аналогов ациклических нитроксидов ( $PL^R$ ) и комплексам меди на их основе.

Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физико-химических методов исследований.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** И.В. Голомолзиной не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом к получению целевых нитроксильных радикалов и их диамагнитных аналогов, а также координационных соединений с ними, и к анализу полученных результатов с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту

Работа прошла необходимую апробацию. Её основной результат опубликован в 3 статьях в рецензируемых журналах (1 – в рецензируемом российском журнале, 2 – в международных журналах) и представлен на 8 научных конференциях, а также был обобщён в настоящей диссертации.

Таким образом, все требования, предъявляемые к кандидатским диссертациям, выполнены в полном объеме. Автореферат диссертации также в полной мере отражает содержание диссертации. У меня нет ни одного замечания по формальным моментам работы. В целом, работа оставила о себе очень хорошие впечатления.

В качестве замечаний по работе могу обратить внимание лишь на следующее:

1 В экспериментальной части для всех синтезов отсутствует описание метода кристаллизации, который позволил вырастить монокристалл, пригодный для рентгеноструктурного анализа. Кроме того, автор не приводит данные о фазовой

чистоте полученных кристаллических продуктов. В данном случае метод рентгенофазового анализа был бы крайне уместен.

2. В главе «Результаты и их обсуждения» автор часто сравнивает кристаллографические параметры, такие как межатомные расстояния и углы, для различных координационных соединений, часто накладывая фрагмент структуры одного соединения на аналогичный фрагмент структуры другого соединения, чтобы показать пусть и незначительное, но отличие в их упаковке. Однако по какой-то причине диссертант не приводит такие важные в данном случае параметры, как размер элементарной ячейки, пространственная группа симметрии и т.д. Сравнение именно этих параметров было бы очень полезным, особенно в случае рассмотрения фазовых превращений внутри одной системы. Более того, на стр. 72 автор пишет, что моноядерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})_2]$  имеет упаковку, аналогичную изученным ранее «прыгающим» кристаллам  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{10})_2]$ . Что подразумевается в данном случае? Схожий мотив упаковки или соединения изотипны?

3 Схожая ситуация относится к соединениям  $\alpha$ - и  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_\infty$ . Из приведенных данных (Рис. 43 и Таблица 5) не до конца поняты причины такого расхождения в длинах связей. Анализ кристаллической упаковки и приведение рисунка именно упаковки мог бы лучше помочь разобраться с данным вопросом. Возможно решающим фактором являются соседние атомы в соседней цепочке?

4. Поскольку метод рентгеноструктурного анализа используется автором как один из основных в диссертационной работе стоило привести полные таблицы кристаллографических данных (пространственная группа симметрии, параметры элементарной ячейки,  $R_{\text{int}}$ ,  $R_1/wR_2$  и т.д.) полученных соединений. Тем более в научных публикациях диссертанта такая информация по данным соединениям имеется.

5 На стр. 78 автор пишет об ухудшении качества рентгеноструктурных данных. По каким критериям определялось ухудшение качества (увеличение  $R$ -фактора,  $R_{\text{int}}$  или какие-то другие)? Там же автор пишет: «Несмотря на предпринятые меры предосторожности при выполнении рентгеноструктурного анализа...». О каких мерах предосторожности идет речь?

6. На стр. 85 автор вводит понятие «спиновый переход зарождающейся фазы», однако позже, в том числе и в выводах, использует немного иное понятие «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе». Создается впечатление, что это одно и то же, просто автор не сразу определился с правильным названием для обнаруженного эффекта.

7. После прочтения диссертационной работы остается непонятным судьба нитроксильного радикала  $\text{L}^{4\text{Im}}$ . Автор успешно получил серию координационных соединений с  $\text{L}^{5\text{Im}}$ , однако по какой-то причине синтезировал, но не использовал в

своих исследованиях  $L^{4Im}$ . Почему? Возможно координационные соединения с ним были бы не менее интересны.

8. Несмотря на то, что данная диссертационная работа написана грамотным языком в соответствии с научным стилем речи, в тексте периодически встречаются некоторые опечатки, неточности и неудачные выражения. Вот некоторые из них:

- В списке сокращений отсутствует РСС – хлорохромат пиридиния.
- Стр. 51, «... $Al_2O_3$  марки «ч», для хроматографии Донецкого завода». Вероятно, имелось ввиду не «для хроматографии Донецкого завода», а производства Донецкого завода.
- Стр. 53, «...порошок  $\alpha$ - $[Cu(hfac)_2L^{5Im}]$  был нанесен на внутреннюю поверхность таблетки КВг ..». Где эта внутренняя поверхность таблетки?
- Стр. 57, « ..получали 0.186 г (83% нитроксила  $L^{4Et}$ ).». Вероятно, речь шла о получении нитроксила  $L^{4Im}$ ?
- Стр. 66, суммарный выход для соединений  $[Cu(hfac)_2(PL^{n-Pr})_2]$  и  $[(Cu(hfac)_2)_3(PL^{n-Pr})_2]$  указан в «г», а не в «г».
- Автор ввёл сокращения НР (нитроксильный радикал) и ННР (нитронилнитроксильный радикал), однако периодически вместо ННР использует НР. Например, в случае  $L^{5Im}$  и  $L^{4Im}$  на стр. 68.
- Стр. 71, рис. 38б, автор утверждает, что на данном рисунке отчётливо видны «четверки из атомов  $O_{NO}$ », однако мне их увидеть не удалось.
- Стр. 74 и 77, таблицы 4, 5. Углы указаны в «рад» - радианах. Вероятно, это опечатка и имелось ввиду «град» - градусы.
- Стр. 81. Подпись к рис. 4б начинается на стр. 81, заканчивается на стр. 82.

Сделанные замечания ни в коей мере не подвергают сомнению научные выводы, сделанные соискателем. Обсуждаемая работа – цельное и законченное в рамках сформулированных задач научное исследование, результаты которого описаны обстоятельно.

Таким образом, по актуальности темы, объёму, научной новизне, теоретической и практической значимости, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения диссертационная работа «Синтез гетероспиновых комплексов  $Cu(II)$  с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» **соответствует требованиям к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук**, в том числе критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, изложенным в п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а её автор Голомолзина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Заведующий лабораторией биоактивных неорганических соединений, главный научный сотрудник ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Доктор химических наук

Шестопалов Михаил Александрович

22 ноября 2022 г

630090, Новосибирск, пр-кт Акад. Лаврентьева, 3

Тел. +7 (383) 316-56-39; e-mail: shtopy@niic.ncs.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.

